

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 3721671 C1

⑤① Int. Cl. 4:  
G 01 N 37/00

②① Aktenzeichen: P 37 21 671.6-52  
②② Anmeldetag: 1. 7. 87  
④③ Offenlegungstag: —  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 14. 7. 88



DE 3721671 C1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
A. Johnson & Co GmbH, 2000 Hamburg, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Gesthuysen, H., Dipl.-Ing.; von Rohr, H., Dipl.-Phys.,  
Pat.-Anwälte, 4300 Essen

⑦② Erfinder:  
Heidrich, Karl, Dr., 4010 Hilden, DE  
  
⑤⑧ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
Römpps Chemie-Lexikon, 8. Aufl. 1983, Bd. 3,  
S. 2152;

⑤④ Verfahren zur Funktionsprüfung und Kalibrierung von Kohlenmonoxid (CO)-Analysatoren

Ein Verfahren zur Funktionsprüfung und Kalibrierung von Kohlenmonoxid-(CO)-Analysatoren, bei dem ein Prüfgasgemisch mit einer passend vorgegebenen Konzentration von Kohlenmonoxid (CO) durch den Analysator geleitet wird, kann dadurch ohne die kostenaufwendige und handhabungs- und lagertechnisch schwierige Verwendung von CO-Gasflaschen verwirklicht werden, daß unmittelbar vor der Funktionsprüfung und Kalibrierung des Analysators Kohlenmonoxid (CO) bzw. ein Kohlenmonoxid (CO) enthaltendes Gas erzeugt wird, daß ein Inertgas, insbesondere molekularer Stickstoff, oder ein Gasgemisch mit molekularem Stickstoff und Sauerstoff, insbesondere synthetische Luft, durch eine Mischstrecke geleitet und das soeben erzeugte Kohlenmonoxid (CO) bzw. das Kohlenmonoxid (CO) enthaltende Gas in der Mischstrecke in genau bestimmter Menge in das Gasgemisch eindosiert wird und daß das aus der Mischstrecke austretende Gasgemisch in den Analysator als Prüfgasgemisch eingeleitet wird.

DE 3721671 C1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Funktionsprüfung und Kalibrierung von Kohlenmonoxid (CO)-Analysatoren, bei dem ein Prüfgasgemisch mit einer passend vorgegebenen Konzentration von Kohlenmonoxid (CO) durch den Analysator geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar vor der Funktionsprüfung und Kalibrierung des Analysators Kohlenmonoxid (CO) bzw. ein Kohlenmonoxid (CO) enthaltendes Gas erzeugt wird, daß ein Inertgas, insbesondere molekuläres Stickstoff, oder ein Gasgemisch mit molekulärem Stickstoff und Sauerstoff, insbesondere synthetische Luft, durch eine Mischstrecke geleitet und das soeben erzeugte Kohlenmonoxid (CO) bzw. das Kohlenmonoxid (CO) enthaltende Gas in der Mischstrecke in genau bestimmter Menge in das Gasgemisch eindosiert wird und daß das aus der Mischstrecke austretende Gasgemisch in den Analysator als Prüfgasgemisch eingeleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenmonoxid (CO) durch Photolyse von CO-Verbindungen erzeugt wird, vorzugsweise durch Photolyse von Formaldehyd ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), insbesondere von Paraformaldehyd ( $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ).

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung von Kohlenmonoxid (CO) durch Photolyse von Paraformaldehyd bei konstanter Temperatur, insbesondere einer Temperatur zwischen  $30^\circ$  und  $55^\circ\text{C}$ , erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenmonoxid (CO) durch Eintropfen von konzentrierter Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ) in etwa  $100^\circ\text{C}$  heiße konzentrierte Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) erzeugt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenmonoxid (CO) durch unvollständige Verbrennung von CO-Verbindungen enthaltenden Brennstoffen, insbesondere von Aktivkohle, erzeugt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die unvollständige Verbrennung von Aktivkohle bei einer Temperatur zwischen ca.  $150^\circ\text{C}$  und ca.  $300^\circ\text{C}$  erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenmonoxid (CO) durch katalytische Zersetzung von CO-Verbindungen, insbesondere von Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ) oder Formiaten ( $\text{HCOOM}'$  bzw.  $\text{HCOOR}$ ), erzeugt wird.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Funktionsprüfung und Kalibrierung von Kohlenmonoxid (CO)-Analysatoren, bei dem ein Prüfgasgemisch mit einer passend vorgegebenen Konzentration von Kohlenmonoxid (CO) durch den Analysator geleitet wird.

Zur Bestimmung des Gehalts an Kohlenmonoxid (CO) in der Umgebungsatmosphäre sind verschiedene Arten von Analysatoren bekannt (vgl. "Römpps Chemie-Lexikon" 8. Auflage 1983, Band 3, Seite 2152, rechte Spalte). Für die Funktionsprüfung und Kalibrierung dieser Kohlenmonoxid (CO)-Analysatoren ist es erforderlich, diesen von Zeit zu Zeit ein Prüfgasgemisch zuzuführen, in dem die Konzentration von Kohlenmonoxid (CO) genau vorgegeben ist, und zwar in genau dem

Konzentrationsbereich, der für den Einsatzzweck des jeweiligen Analysators interessant ist. Dabei wird mit CO-Konzentrationen bis zu ca. 500 ppm im Prüfgasgemisch gearbeitet.

Das erforderliche Prüfgasgemisch mit der entsprechenden Kohlenmonoxid (CO)-Konzentration ist bislang nur in Prüfgasflaschen erhältlich. Grundsätzlich ist es auch möglich, mit konzentriertem, gasförmigem Kohlenmonoxid (CO) in einer Gasflasche zu arbeiten und dieses in einer Mischstrecke mit einem Nullgasstrom, beispielsweise mit synthetischer Luft, die ebenfalls aus einer Gasflasche kommt, auf die passende Konzentration zu mischen.

Die voranstehenden Ausführungen machen deutlich, daß das bislang praktizierte Verfahren zwingend die Verwendung von CO-Gasflaschen erfordert. Das ist eine ziemlich teure Angelegenheit, der Verbrauch an Kohlenmonoxid (CO) ist hoch, aber auch die erforderliche Bevorratung von entsprechenden CO-Gasflaschen und deren Transport ist aufwendig.

Folglich liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Funktionsprüfung und Kalibrierung von Kohlenmonoxid (CO)-Analysatoren anzugeben, bei dem auf die kostenaufwendige, handhabungs- und lagertechnisch schwierige Verwendung von CO-Gasflaschen verzichtet werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren, bei dem die zuvor aufgezeigte Aufgabe gelöst ist, ist dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar vor der Funktionsprüfung und Kalibrierung des Analysators Kohlenmonoxid (CO) bzw. ein Kohlenmonoxid (CO) enthaltendes Gas erzeugt wird, daß ein Inertgas, insbesondere molekularer Stickstoff, oder ein Gasgemisch mit molekulärem Stickstoff und Sauerstoff, insbesondere synthetische Luft, durch eine Mischstrecke geleitet und das soeben erzeugte Kohlenmonoxid (CO) bzw. das Kohlenmonoxid (CO) enthaltende Gas in der Mischstrecke in genau bestimmter Menge in das Gasgemisch eindosiert wird und daß das aus der Mischstrecke austretende Gasgemisch in den Analysator als Prüfgasgemisch eingeleitet wird. Erfindungsgemäß wird das zur Funktionsprüfung und Kalibrierung erforderliche Kohlenmonoxid (CO) erst und nur unmittelbar vor der Funktionsprüfung und Kalibrierung des Analysators erzeugt und in den dem Analysator zugeleiteten Prüfgasstrom eingeleitet. Das hat den großen Vorteil, daß immer nur dann und genau so viel Kohlenmonoxid erzeugt wird, wie gerade für die Funktionsprüfung und Kalibrierung eines Analysators erforderlich ist. Die erforderlichen Einrichtungen lassen sich ohne weiteres in einem kompakten, transportablen Prüfgasgenerator verwirklichen.

Es gibt nun verschiedene Möglichkeiten, das erfindungsgemäße Verfahren verfahrenstechnisch zu konkretisieren. Von ganz besonderem Vorteil ist zunächst eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, daß das Kohlenmonoxid (CO) durch Photolyse von CO-Verbindungen erzeugt wird, vorzugsweise durch Photolyse von Formaldehyd ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), insbesondere von Paraformaldehyd ( $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ). Diese auf der Nutzung von Lichtenergie beruhende Verfahrenstechnik zur Erzeugung von Kohlenmonoxid in den gewünschten Konzentrationen hat den Vorteil, daß sie in besonders zweckmäßiger Weise in einen kompakten Prüfgasgenerator zu integrieren ist und daß die erzielte Ausbeute an Kohlenmonoxid in besonders genauer Weise steuerbar ist. Dabei ist zu berücksichtigen, daß es für das erfindungsgemäße Verfahren ja nicht auf eine besonders hohe pro-

zentuale Ausbeute von Kohlenmonoxid (CO) ankommt, sondern daß es lediglich darauf ankommt, eine eventuell auch recht geringe Ausbeute mit hoher Genauigkeit einhalten zu können. Beispielsweise bei der Erzeugung von Kohlenmonoxid (CO) durch Photolyse von Paraformaldehyd ( $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ) empfiehlt es sich, bei einer konstanten Temperatur, insbesondere einer Temperatur zwischen 30° und 55°C, zu arbeiten. Dabei bildet sich über dem feinkristallinen Festkörper des Paraformaldehyds ein definierter Dampfdruck. Durch Photolyse wird das über dem Festkörper befindliche Gas im erforderlichen Maße zersetzt. Der Zersetzungsgrad kann durch Wahl von Frequenz und Strahlungsdichte beeinflußt werden. In besonders feiner Weise läßt sich die Konzentration von Kohlenmonoxid (CO) im Gasraum über dem Festkörper allerdings durch die Temperatur steuern. Für einen in der Immissionsmessung relevanten Meßbereich von 0 bis 10 ppm (ein anderer Meßbereich für die Immissionsmessung ist der Meßbereich 0 bis 50 ppm) dürften sich Eichkonzentrationen im oberen Drittel des Meßbereichs dadurch besonders konstant erzeugen lassen, daß mittels eines entsprechenden Temperaturelements, beispielsweise eines Peltierelements, die Temperatur auf einen Wert von ca. 35°C stabilisiert wird. Für wesentlich höhere Konzentrationen der Emissionsmessung sind entsprechend weit höhere Temperaturen erforderlich, wobei das allerdings sowieso Konzentrationsbereiche sind, für die Analysatoren der in Rede stehenden Art weniger bedeutsam sind.

Grundsätzlich wäre es auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren so durchzuführen, daß das Kohlenmonoxid (CO) durch Eintropfen von konzentrierter Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ) in etwa 100°C heiße konzentrierte Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) erzeugt wird. Diese für labormäßige Zwecke schon seit langem bekannte Verfahrenstechnik ist allerdings für die automatisierte Anwendung in einem Prüfgasgenerator weniger gut geeignet.

Unter Berücksichtigung der aus großtechnischen Anwendungen bekannten Entstehungsweisen von Kohlenmonoxid (CO) gibt es für die Anwendung bei einem erfindungsgemäßen Verfahren auch die Möglichkeit, daß das Kohlenmonoxid (CO) durch unvollständige Verbrennung von CO-Verbindungen enthaltenden Brennstoffen, insbesondere von Aktivkohle, erzeugt wird. Auch in diesem Fall ist die genaue Bestimmung der Temperatur von erheblicher Bedeutung. Beispielsweise sollte die unvollständige Verbrennung von Aktivkohle bei einer Temperatur zwischen ca. 150°C und ca. 300°C erfolgen. In diesem Temperaturbereich, mit der Temperatur ansteigend, wird Kohlenmonoxid (CO) von der Aktivkohle emittiert, ohne daß diese tatsächlich zu brennen beginnt. Nach einer bestimmten Stabilisierungszeit bei gleichbleibender Temperatur ist die Emissionsrate ziemlich konstant. Sie ist allerdings über lange Zeiträume leicht abfallend, was auf Oberflächenveränderungen, insbesondere eine Verringerung der wirksamen Emissionsoberfläche der Aktivkohle bei längerem Temperatureinfluß zurückzuführen ist. Folglich ist diese wegen der Feststoffeigenschaften der Aktivkohle für den Einsatz in einem Prüfgasgenerator besonders gut geeignete Methode dann weniger zweckmäßig, wenn es auf sehr langfristige Stabilität der Emissionsrate ankommt.

Schließlich gibt es die Möglichkeit, daß das Kohlenmonoxid (CO) durch katalytische Zersetzung von CO-Verbindungen, insbesondere von Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ) oder Formiaten ( $\text{HCOOM}^1$  bzw.  $\text{HCOOR}$ ), erzeugt

wird. Als Katalysator kommt beispielsweise ein Platinnetz od. dgl. in Frage, wobei hier mit Temperaturen um 300°C gearbeitet wird. Aus der Ameisensäure beispielsweise dampft bei dieser Temperatur am Platinkatalysator CO in ziemlich genau bestimmbarer Konzentration ab. Allerdings ist die flüssige Ameisensäure und sind die Formiate relativ schlecht handhabbar in einem transportablen, kompakten Prüfgasgenerator.

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY